

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)
30 June 1999 (30.06.99)

International application No.
PCT/EP98/06237

Applicant's or agent's file reference
NAE19970541

International filing date (day/month/year)
01 October 1998 (01.10.98)

Priority date (day/month/year)
02 October 1997 (02.10.97)

Applicant

STERZEL, Hans-Josef et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

27 April 1999 (27.04.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Jocelyne Rey-Millet

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

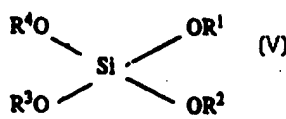
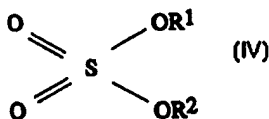
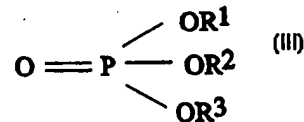
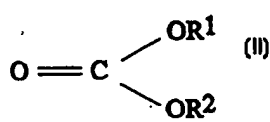
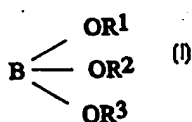


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01M 10/40, C07F 5/04, 7/04, 9/11, C07C 69/96, 68/02, 305/04 | | A2 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/18625 |
| | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: | 15. April 1999 (15.04.99) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06237 | | (81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Oktober 1998 (01.10.98) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: 197 43 748.6 2. Oktober 1997 (02.10.97) DE | | | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i> | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STERZEL, Hans-Josef [DE/DE]; Wasgauring 3, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). HESSE, Werner [DE/DE]; Mühlstrasse 10, D-67283 Obrigheim (DE). MÖHWALD, Helmut [DE/DE]; Markwardstrasse 16, D-76855 Annweiler (DE). | | | |
| (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al., Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE). | | | |

(54) Title: ESTER AS A SOLVENT IN ELECTROLYTE SYSTEMS FOR LI ION ACCUMULATORS

(54) Bezeichnung: ESTER ALS LÖSUNGSMITTEL IN ELEKTROLYTSYSTEMEN FÜR LI-IONEN-AKKUS



(57) Abstract

The invention relates to the application of at least one ester of general formula (I) to (V), whereby R^1 , R^2 , R^3 , R^4 are the same or different and each, independent of one another, represent a linear or branched-chain C_1 to C_4 alkyl group, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ with $n=1$ to 3, a C_3 to C_6 cycloalkyl group, and an aromatic hydrocarbon group which can be substituted. At least one of the groups R^1 , R^2 , R^3 or R^4 represents $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ with $n=1$ to 3. The inventive ester can be used as a solvent in electrolyte systems for Li ion accumulators.

(57) Zusammenfassung

Verwendung mindestens eines Esters der allgemeinen Formel (I) bis (V), wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte C_1 - bis C_4 - Alkylgruppe, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3, eine C_3 bis C_6 -Cycloalkylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die wiederum substituiert sein kann, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3 ist, als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

5

10

**Ester als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen
für Li-Ionen-Akkus**

15

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung spezifischer Ester der Bor-, Kohlen-, Kiesel-, Phosphor- und Schwefelsäure als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus, eine Zusammensetzung, die diese enthält, sowie diese Ester enthaltende Li-Ionen-Akkus.

20

Bislang werden in Li-Akkus als Lösungsmittel überwiegend Alkylether, wie z.B. Dimethylether und Alkencarbonate, wie z.B. Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC) verwendet. Derartige Systeme werden u.a. in der JP 08 273 700 und der JP 09 115 548 beschrieben.

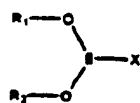
25

Darüber hinaus sind auch Elektrolytlösungen auf der Basis verschiedener Ester bekannt.

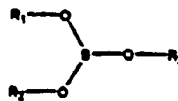
30

So beschreibt die WO97/16862 eine Elektrolytlösung, die Borsäureester der folgenden allgemeinen Formeln (A) bis (D) enthält:

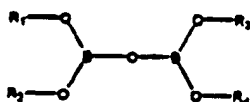
35



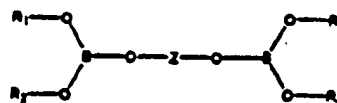
(A)



(B)



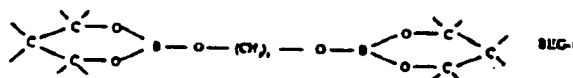
(C)



(D)

worin X ein Halogenatom ist, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 geradkettige oder verzweigt-kettige aliphatische oder aromatische Alkylgruppen sind, die mit Substituenten verschiedener Elektronegativität substituiert sein können und Z eine geradkettige oder verzweigt-kettige aliphatische oder aromatische Alkyl- oder Siloxan-Gruppe darstellt.

Ein Elektrolytlösungsmittel für wiederaufladbare Lithium- und Lithium-Ionen-Batterien auf der Basis eines als BEG-1 bezeichneten Borsäureesters der folgenden Formel (E) in Kombination mit EC und/oder PC wird in J. Electrochem. Soc., 143, S. 4047-4053, 1996 beschrieben.



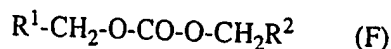
BEG-1

15

(E)

Die EP-B 0 599 534 beschreibt Carbonatverbindungen der folgenden

Formel (F)



5 wobei R^1 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine durch ein oder mehrere Halogenatome substituierte Alkylgruppe ist und R^2 eine Alkylgruppe ist, die kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält oder eine Alkylgruppe, die substituiert ist durch ein oder mehrere Halogenatome und kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält, mit der Maßgabe, daß R^1
 10 nicht mit R^2 identisch ist, ausschließlich der Verbindung $C_2H_5-O-CO-O-CH_2-(CF_2)_4-H$ sowie deren Verwendung in einer nicht-wässrigen Elektrolytlösung.

15 Die EP-A 0 698. 933 betrifft eine nicht-wässrige Sekundärzelle, die eine spezifische Elektrolytlösung umfaßt, die u.a. Triester der Phosphorsäure der allgemeinen Formel $(RO)_3P=O$ umfaßt, wobei die Gruppen R gleich oder verschieden sind und jeweils eine C_1 - bis C_6 -Alkylgruppe sind oder zwei RO-Gruppen zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden
 20 sind, einen Ring bilden können. Derartige Phosphorsäurealkylester bzw. deren Verwendung in nicht-wässrigen Elektrolytlösungen und Sekundärzellen werden ebenfalls in der EP-A 0 696 077 beschrieben.

Die Verwendung von Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel
 25 $O=P(-O-(CH_2CH_2O)_qR^2)_3$, wobei n und q 1 bis 10 sind und R^2 eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe darstellt, als Elektrolyt in Zink-Batterien werden in der JP 07 161 357 beschrieben.

Weitere Phosphorsäureester mit Kohlenwasserstoffgruppen sowie deren
 30 Verwendung als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien werden in der

JP 58 206 078 beschrieben.

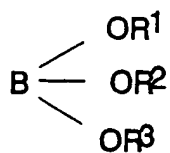
Die JP 61 256 573 beschreibt einen Elektrolyt auf der Basis eines Polymers eines zumindest eine polymerisierbare Gruppe enthaltenden
5 Phosphorsäureesters.

Wie sich aus der obigen Zusammenfassung des Standes der Technik ergibt, existieren bereits einige Elektrolytsysteme, die Ester auf der Basis von Bor-, Kohlen- oder Phosphorsäureestern umfassen. Die
10 obenbeschriebenen Systeme werden jedoch den permanent wachsenden Anforderungen an derartige Elektrolytsysteme nicht oder nur unzureichend gerecht.

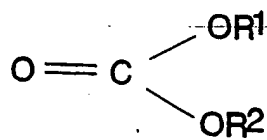
So sollen derartige Elektrolytsysteme über einen weiteren
15 Temperaturbereich bei gleichzeitig niedrigem Dampfdruck in flüssiger Phase vorliegen. Sie sollen eine niedrige Viskosität aufweisen, um so eine ausreichend hohe Leitfähigkeit zu gewährleisten. Darüber hinaus sollen sie elektrochemisch und chemisch stabil sein und eine ausreichende Hydrolysebeständigkeit aufweisen. Ferner sollten derartige Lösungsmittel in der
20 Lage sein, die Ionen der Leitsalze stark zu solvatisieren.

In Anbetracht des obigen Standes der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, neue Lösungsmittel für Elektrolytsysteme für Li-Ionen-Akkus zur Verfügung zu stellen, die den wachsenden
25 Anforderungen an diese Lösungsmittel gerecht werden. Somit betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung mindestens eines Esters der allgemeinen Formel (I) bis (V)

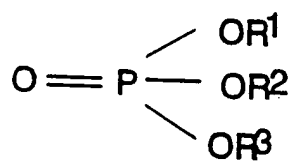
- 5 -



(I)

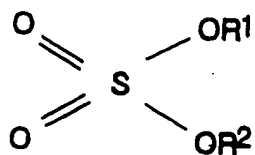


(II)



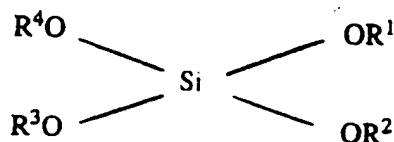
(III)

5



(IV)

10



(V)

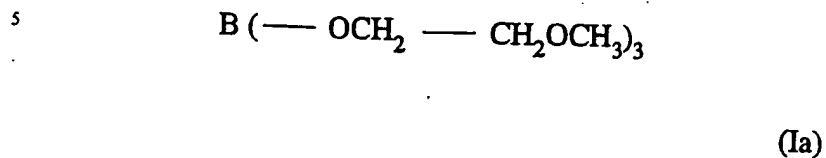
wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte C_1 - bis C_4 - Alkylgruppe, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3, eine C_3 - bis C_6 - Cycloalkylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die wiederum substituiert sein kann, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3 ist, als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus.

Unter den obengenannten Estern der Formeln (I) bis (V) werden die Phosphorsäureester der Formel (III) bevorzugt eingesetzt.

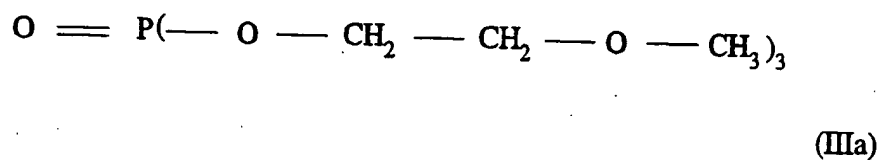
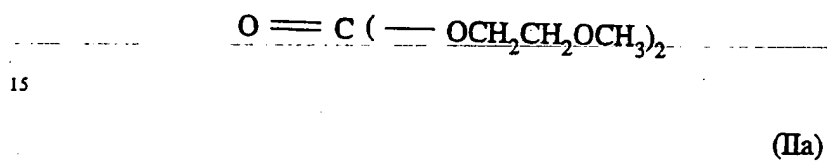
Beispiele für die Gruppen R^1 , R^2 und - sofern vorhanden - R^3 und/oder R^4 sind die Methyl-, Ethyl-, n- und Iso-Propyl-, n- und tert.-Butyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- sowie die Benzyl-Gruppe, sowie $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3, wobei jedoch, wie bereits oben erwähnt, zu beachten ist, daß mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3, vorzugsweise 1 oder 2, ist.

Weiter bevorzugt werden Ester der allgemeinen Formeln (I) bis (V) eingesetzt, in denen R^1 , R^2 und - sofern vorhanden - R^3 und/oder R^4 gleich sind und $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3$ oder $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{CH}_3$ bedeuten, wobei auch hier wiederum die entsprechenden Phosphorsäureester bevorzugt sind.

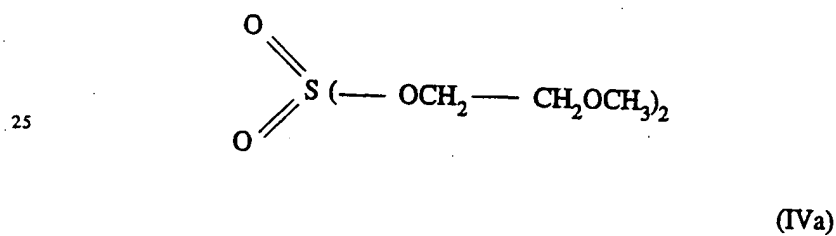
Beispiele für besonders bevorzugt verwendete Verbindungen stellen die Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Va) dar.



10

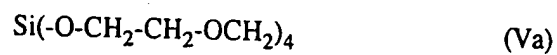


20



30

und



35

Die hierin verwendeten Ester sind bezüglich ihrer Eigenschaften außerordentlich gut als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus geeignet und weisen im allgemeinen eine Viskosität bei Raumtemperatur von ≤ 10 mPas, vorzugsweise ≤ 5 mPas und insbesondere ≤ 3 mPas auf. Sie besitzen Siedepunkte von im allgemeinen ungefähr $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder höher, vorzugsweise ungefähr $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder höher und insbesondere ungefähr $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder höher, jeweils gemessen bei Atmosphärendruck auf und weisen bei den bei ihrer Verwendung auftretenden Temperaturen von ca. -50°C bis ca. 150°C einen ausreichend niedrigen Dampfdruck, von ungefähr ca. 10^{-5} bis ca. 10^0 mbar auf, so daß sie sich nicht negativ auf die Eigenschaften des Li-Ionen-Akkus auswirken. Bedingt durch ihre Siedepunkte sind sie destillierbar und können somit bei ihrer Herstellung in hoher Reinheit erhalten werden. Darüber hinaus sind diese Ester über einen weiten Temperaturbereich hinweg bei Atmosphärendruck flüssig, wobei sie im allgemeinen bis zu einer Temperatur von ungefähr $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bis zu ungefähr $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, noch flüssig sind. Die hierin beschriebenen Ester können als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus bei mindestens ungefähr $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei mindestens ungefähr $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, weiter bevorzugt bei mindestens ungefähr 150°C eingesetzt werden.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäß verwendeten Ester auch als Gemisch mit bekannten Lösungsmitteln für Elektrolytsysteme, wie z.B. den eingangs erwähnten Alkylethern, wie z.B. Dimethylether, Diethylether, Dioxalan, Diglyme, Tetraglyme, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, usw., und Alkylencarbonaten, wie z.B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat, γ -Butyrolacton, und linearen Estern, wie z.B. Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat, usw. eingesetzt werden. Dabei kann auch hier eine Kombination aus mindestens einem der erfindungsgemäß verwendeten Ester mit mindestens einem

weiteren, aus dem Stand der Technik bekannten Lösungsmittel verwendet werden.

Bevorzugt sind Lösungsmittelkombinationen, die eine ausreichend geringe Viskosität besitzen, in der Lage sind, die Ionen der Leitsalze stark zu solvatisieren, über einen weiten Temperaturbereich hinweg flüssig sind und in ausreichender Weise elektrochemisch und chemisch stabil sowie hydrolysebeständig sind.

10 Darüber hinaus lassen sich die erfindungsgemäß verwendeten Ester auch in Kombination mit Polymer-Elektrolyten, wie z.B. Polymerisationsprodukte, von Borsäure-, Kohlensäure-, Kieselsäure, Phosphorsäure- und Schwefelsäureestern, die in der Regel so beschaffen sind, daß mindestens eine der Estergruppen eine polymerisierbare Einheit, wie z.B. eine C=C-
15 Doppelbindung aufweist, und/oder Estern der entsprechenden Polysäuren, wie z.B. Polyphosphor- oder Polykieselsäureester, und/oder anderen herkömmlichen Polymer-Elektrolyten verwendet werden, wobei der Gehalt der erfindungsgemäß verwendeten Ester ungefähr 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 20 Gew.-% bis 100 Gew.-% und weiter
20 bevorzugt ungefähr 60 Gew.-% bis 100 Gew.-%, wobei sich die Gesamtmenge aus Ester und Polymer-Elektrolyt jeweils auf 100 Gew.-% addiert.

Die erfindungsgemäß verwendeten Ester werden nach herkömmlichen
25 Verfahren, wie sie beispielsweise in K. Mura Kami in Chem. High Polymers (Japan), 7, S. 188-193 (1950) und in H. Steinberg Organoboron Chemistry, Kapitel 5, J. Wiley&Sons, N.Y. 1964 beschrieben sind hergestellt. Dabei wird im allgemeinen von den den Estern zugrundeliegenden Säuren, Säureanhydriden oder Chloriden, wie z.B. Borsäure,
30 $C(O)Cl_2$, $POCl_3$, SO_2Cl_2 und $SiCl_4$ ausgegangen und diese in bekannter

Weise mit den entsprechenden ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder Etherolen umgesetzt.

Beispielhaft an der Herstellung eines Phosphorsäureesters wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Beispiel 1a auch ein verbessertes Verfahren beschrieben, in dem als HCl-Fänger ein Trialkylamin verwendet wird, das nach der Synthese rückgewinnbar ist. Durch dieses Verfahren ist der Phosphorsäureester in höherer Reinheit herstellbar.

10 ~~Dieses Konzept kann auch auf die anderen, hierin beschriebenen Ester übertragen werden.~~

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Esters der Formel (I) bis (V), wie oben definiert, 15 dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial ein Chlorid eingesetzt wird und ein Trialkylamin als Fänger für während der Herstellung des Esters gebildete HCl verwendet wird.

Prinzipiell kann dabei jedes geeignete Trialkylamin eingesetzt werden. 20 Vorzugsweise wird Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin oder eine Mischung aus zwei oder mehr davon eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Triethylamin eingesetzt.

Vorzugsweise kann der Fänger leicht vom Produkt, d.h. dem Ester, 25 abgetrennt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Fänger vom Produkt in einem Scheidetrichter abgetrennt und dann destillativ regeneriert.

Die erfindungsgemäß verwendeten Ester können in Kombination mit allen 30 für Li-Ionen-Akkus bislang verwendeten Leitsalzen, wie sie beispielsweise

in der EP-A 0 096 629 beschrieben sind, kombiniert werden. Vorzugsweise werden bei der erfindungsgemäßen Verwendung als Leitsalz LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, LiAlCl_4 , LiSiF_6 , LiSbF_6 oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt, wobei als Leitsalz vorzugsweise LiBF_4 eingesetzt wird. Insbesondere bevorzugt wird die Kombination der Ester der Formeln (Ia) bis (IVa) in Kombination mit LiBF_4 als Leitsalz eingesetzt, wobei hier wiederum die Kombination des Esters der Formel (IIIa) mit LiBF_4 als Leitsalz besonders bevorzugt ist.

Somit betrifft die Erfindung auch einen Li-Akku, der mindestens einen Ester, wie oben definiert, umfaßt.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung umfassend:

(A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) bis (V), wie in oben definiert sowie

(B) ein Leitsalz ausgewählt unter:

LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, LiAlCl_4 , LiSiF_6 , LiSbF_6 und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon,

wobei diese Zusammensetzung vorzugsweise als Verbindung (A) mindestens einen Ester der Formeln (Ia) bis (Va), weiter bevorzugt den Ester der Formel (IIIa), jeweils in Kombination mit LiPF_6 und/oder LiBF_4 als Verbindung (B) umfaßt.

Insbesondere sind beispielsweise Zusammensetzungen zu nennen, die als

Verbindung (B) LiBF_4 oder eine Mischung aus LiBF_4 und LiPF_6

mit einem bevorzugten molaren Verhältnis $\text{LiBF}_4:\text{LiPF}_6$ im Bereich von 0,1:9,9 bis 9,9:0,1 und als

Verbindung (A) eine Mischung aus einem der Ester der Formel (I) bis (V), vorzugsweise dem Ester der Formel (III) und insbesondere den Ester der Formel (IIIa), und gegebenenfalls mindestens einem weiteren geeigneten Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkylether wie z.B. Dimethylether, Diethylether, Dioxalan, Diglyme, Tetraglyme, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran und Alkylencarbonate wie z.B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat, γ -Butyrolacton und lineare Ester wie z.B. Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat usw. umfassen, wobei in dieser Mischung der Ester in einem Anteil von 10 - 100 Gew.-% vorliegt.

15 Ebenso sind beispielsweise Zusammensetzungen zu nennen, die als

- Verbindung (B) LiPF_6 und als
- Verbindung (A) eine Mischung aus dem Ester der Formel (IIIa) und mindestens einem weiteren geeigneten Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkylether wie z.B. Dimethylether, Diethylether, Dioxalan, Diglyme, Tetraglyme, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran und Alkylencarbonate wie z.B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat, γ -Butyrolacton und lineare Ester wie z.B. Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat usw. umfassen, wobei in dieser Mischung der Ester der Formel (IIIa) in einem Anteil von x Gew.-% vorliegt, wobei $10 \leq x < 100$.

Die Lösung der Verbindung (B) in Verbindung (A) ist im allgemeinen ungefähr 0,2 bis ungefähr 3 molar, vorzugsweise ungefähr 0,5 bis

ungefähr 2 molar, weiter bevorzugt ungefähr 0,7 bis ungefähr 1,5 molar.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der oben definierten Zusammensetzung als Elektrolytsystem in Li-Ionen-Akkus, sowie einen Li-Ionen-Akku, der eine Zusammensetzung, wie oben definiert, umfaßt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Li-Ionen-Akkus können alle für Li-Ionen-Akkus gebräuchlichen Kathodenmaterialien, wie z.B. LiCoO_2 , LiNiO_2 , Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), Li_xMoO_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xMnO_3 ($0 < x \leq 1$), Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2,5$), $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 3,5$), Li_xVO_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xWO_3 ($0 < x \leq 1$), Li_xTiO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), Li_xRuO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 3$), $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_4$ ($0 < x \leq 3,8$), $\text{Li}_x\text{V}_3\text{S}_5$ ($0 < x \leq 1,8$), $\text{Li}_x\text{Ta}_2\text{S}_2$ ($0 < x \leq 1$), Li_xFeS ($0 < x \leq 1$), Li_xFeS_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xNbS_2 ($0 < x \leq 2,4$), Li_xMoS_2 ($0 < x \leq 3$), Li_xTiS_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xZrS_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xNbSe_2 ($0 < x \leq 3$), Li_xVSe_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xNiPS_2 ($0 < x \leq 1,5$), Li_xFePS_2 ($0 < x \leq 1,5$), sowie ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, gegebenenfalls zusammen mit einem Bindemittel, wie z.B. Polytetrafluorethylen und Polyvinylidenfluorid, verwendet werden.

Auch als Anodenmaterial können alle herkömmlicherweise in Li-Ionen-Akkus verwendeten Anodenmaterialien, wie z.B. Metalle, wie z.B. metallisches Lithium, Lithium enthaltende Metalllegierungen, ein Metallsulfid oder ein kohlenstoffhaltiges Material verwendet werden, wobei kohlenstoffhaltige Materialien, die in der Lage sind, Lithiumionen zu speichern und abzugeben, ganz besonders bevorzugt sind. Als derartige kohlenstoffhaltige Materialien sind natürlicher und synthetischer Graphit oder amorpher Kohlenstoff, wie z.B. Aktivkohle, Kohlenstoff-Fasern,

synthetisch graphitierter Kohlenstaub und Ruß zu nennen. Ferner können Oxide, wie z.B. Titanoxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid und Carbonate, wie z.B. Titancarbonat, Molybdäncarbonat und Zinkcarbonat verwendet werden.

5

Weitere Details bezüglich verwendbarer Anoden- und Kathodenmaterialien und der Herstellung der Li-Ionen-Akkus sind dem eingangs erwähnten Stand der Technik zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext dieser Anmeldung durch Bezugnahme

10

einbezogen wird.

Falls dies erforderlich ist, können dem erfindungsgemäßen Lösungsmittel auch Feststoffe wie z.B. SiO_2 und Al_2O_3 zugesetzt werden.

15 Die Herstellung der Li-Ionen-Akkus erfolgt im allgemeinen so, daß man die Ableiterelektroden mit dem Anoden- oder Kathodenmaterial beschichtet, Abstandshalter z.B. aus gerechtem Polypropylen einfügt, den Elektrolyten zugibt und anschließend dieses System bestehend aus Kathode, Anode, Abstandshalter und Elektrolyten wickelt und in ein Gehäuse einbringt.

20

Die vorliegende Erfindung soll nunmehr anhand einiger erfindungsgemäßer Beispiele weiter unter Zuhilfenahme der Fig. 1 bis 3 erläutert werden.

Dabei zeigt Fig. 1 ein Cyclovoltammogramm (CV) im Spannungsfenster 0 bis 4,3 V aufgenommen mit der Meßzelle gemäß Beispiel 2.

25

Fig. 2 zeigt ein CV im Spannungsfenster einer Lithiumionen-Batterie von 3,3 bis 4,3 Volt aufgenommen mit der Meßzelle gemäß Beispiel 3.

30 Fig. 3 zeigt ein CV im Spannungsfenster 2,75 bis 4,5 Volt aufgenommen

mit der Meßzelle gemäß Beispiel 4.

BEISPIEL 1

5 Zur Herstellung des Phosphoresters der Formel $\text{O}=\text{P}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3)_3$ wurden 274 g (3,6 mol) Methylglycol mit 2 g ZnCl_2 in einem 1.000 ml-Rundkolben vorgelegt und auf 5 °C abgekühlt. Anschließend wurden 153,33 g (1 mol) POCl_3 innerhalb von 50 min zugetropft, wobei die Temperatur bei ungefähr 5 °C bis 10 °C gehalten wurde. Nach dem
10 Ende der Zugabe wurde eine klare Lösung erhalten, die man sich auf Raumtemperatur erwärmen ließ. Anschließend wurde das erhaltene Produktgemisch unter Vakuum (80 bis 90 mbar) bei ungefähr 50 °C bis 55 °C destilliert, um nicht umgesetztes Edukt und Nebenprodukte abzutrennen.

15

Anschließend wurde im Hochvakuum (ungefähr 0,2 mbar) bei einer Temperatur von ungefähr 170 °C weiter destilliert und das gewünschte Produkt erhalten. Der Wassergehalt des obigen Phosphoresters betrug 20 ppm.

20

BEISPIEL 1a

Zur Herstellung des Phosphorsäureesters der Formel $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3)_3$ wurden 137 g (1,8 mol) Methylglycol mit 1 g ZnCl_2 in einem
25 Kolben vorgelegt. Unter Stickstoff und unter Rühren wurden 570,75 g Toluol dazugegeben. Dann wurden 151,8 g Triethylamin zugetropft und der Kolbeninhalt auf 5°C abgekühlt. Anschließend wurden 76,7 g POCl_3 innerhalb von 30 min zugetropft, wobei die Temperatur auf ungefähr 5-10°C gehalten wurde. Nach dem Ende der Zugabe wurde die Kühlung
30 abgestellt. Bei einstündigem Rühren stieg die Temperatur der Lösung auf

23°C.

Anschließend wurde auf 110°C aufgeheizt und unter Rückfluß ca. 1 bis 1,5 h gekocht und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

5

Unter kräftigem Rühren wurden dann 360 g einer 20-%igen NaOH-Lösung zugetropft und die erhaltene Lösung in einen Scheidetrichter gefüllt, in dem die Phasen getrennt wurden.

10 Aus der unteren, wäßrigen Phase wurde das Triethylamin unter Destillation regeneriert.

Aus der oberen, organischen Phase wurde unter Normaldruck zuerst destillativ das Toluol abgezogen. Anschließend wurde im Hochvakuum bei
15 einem Druck von 0,3 mbar und bei einer Temperatur von ca. 170°C das Produkt, der Phosphorsäuretriester, destillativ abgetrennt.

Im Vergleich zu Beispiel 1 zeichnet sich der in diesem Beispiel eingeschlagene Syntheseweg durch ein Produkt aus, das einen geringeren
20 Wassergehalt (15 ppm) aufweist. Ein weiterer Vorteil des Beispiels 1a liegt darin begründet, daß die Produktreinheit verbessert, d.h. der Anteil an Phosphorsäuretriester im Vergleich zum z.B. Phosphorsäurediester erhöht werden konnte.

25 BEISPIEL 2

Mit dem Produkt der Zusammensetzung $O=P(-O-CH_2-CH_2-O-CH_3)_3$ und einem hochreinen Leitsalz $LiPF_6$ wurde unter Inertgas-Atmosphäre ein 0,1 M Elektrolyt hergestellt. Anschließend wurde mit diesem Elektrolyten eine
30 3-Elektrodenzelle mit Platin als Arbeitselektrode, Platin als Gegenelektrode

und einem Li-Metallstreifen als Referenzelektrode für elektrochemische Messungen zusammengebaut.

Mit dieser elektrochemischen Meßzelle wurde dann ein Cyclovoltammogramm im Spannungsfenster 0 bis 4,3 Volt versus Li/Li^+ aufgenommen, um die elektrochemische Stabilität dieses Lösungsmittels zu bestimmen.

Die Meßbedingungen waren wie folgt:

Ausgehend vom Ruhepotential wurde zunächst mit einer konstanten Scangeschwindigkeit von 0,1 mV/sec bis 4,3 V oxidiert und im Anschluß daran bis 3,0 V reduziert. Danach wurde noch ein weiterer Zyklus in diesem Spannungsfenster durchgeföhren. Fig. 1 zeigt, daß der obige Phosphorsäureester in dem für wiederaufladbare Lithiumionen-Batterien üblichen Spannungsbereich elektrochemisch inert und damit als Elektrolyt-Lösungsmittel geeignet ist.

BEISPIEL 3

Analog Beispiel 2 wurde wiederum eine elektrochemische 3-Elektrodenmeßzelle zusammengebaut, jedoch wurde diesmal ein 0,5 M $\text{LiPF}_6/\text{O}=\text{P}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3)_3$ -Elektrolyt verwendet. Als Arbeitselektrode wurde in diesem Fall eine Li-Manganspinell-Beschichtung aus Aluminiumfolie sowie als Gegen- und Referenzelektrode Li-Metall verwendet.

25

Im typischen Spannungsfenster einer Lithiumionen-Batterie von 3,3 bis 4,3 Volt wurde wiederum ein Cyclovoltammogramm mit einer für Batterien realistischen Scangeschwindigkeit von 0,01mV/sec abgeföhren.

30 Wie der Fig. 2 zu entnehmen ist, ist der für einen solchen Spinell

typische 2-fache Redox-Peak sowohl bei der Oxidation (=Auslagerung der Li-Ionen aus dem Spinell-Wirtsgitter) als auch der Reduktion (=Einlagerung von Li-Ionen in das Spinell-Wirtsgitter) entstanden. Der eingesetzte Elektrolyt kann also für wiederaufladbare Lithium-Ionenbatterien mit Li-Mangan-Spinell-Kationen verwendet werden.

BEISPIEL 4

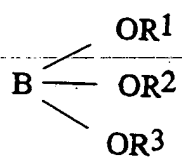
Mit dem Produkt der Zusammensetzung $\text{O}=\text{P}(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3)_3$ und hochreinem Leitsalz LiBF_4 mit der Konzentration von 1 M in dem Ester $\text{O}=\text{P}(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3)_3$ wurde unter Inertgas-Atmosphäre ein 0,1 M Elektrolyt hergestellt.

Meßbedingungen:

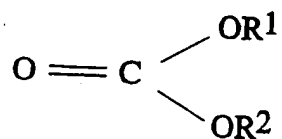
- 15 Ausgehend vom Ruhepotential wurde mit einer Scangeschwindigkeit von 0,33 mV/sec zunächst 4,3 V vs. Li/Li^+ oxidiert und anschließend bis 3,3 V reduziert. Danach wurden noch 2 Vollzyklen in diesem Spannungsfenster abgefahren.
- 20 Wie die Fig. 3 zeigt, ist auch dieser Elektrolyt im Spannungsfenster der Lithiumionen-Batterie stabil und damit als Elektrolytsystem verwendbar.

Patentansprüche

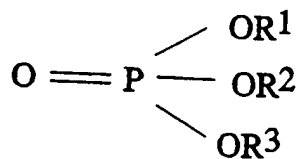
- 5
1. Verwendung mindestens eines Esters der allgemeinen Formel (I) bis (V)



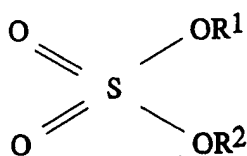
(I)



(II)

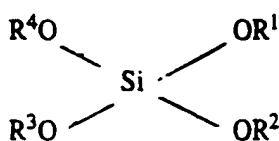


(III)



5

(IV)



10

(V)

wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3, eine C_3 - bis C_6 -Cycloalkylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die wiederum substituiert sein kann, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3 ist,

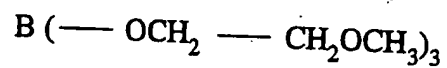
als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei R^1 , R^2 und - sofern vorhanden - R^3 und/oder R^4 gleich sind und $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ oder $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{CH}_3$ bedeuten.

25

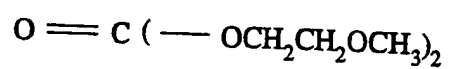
3. Verwendung mindestens einer der Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Va)

30



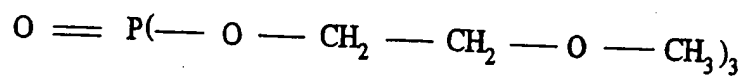
5

(Ia)



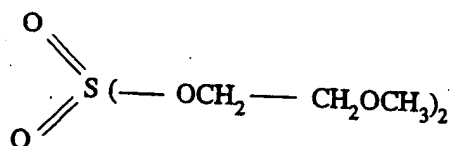
10

(IIa)



15

(IIIa)

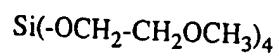


20

25

(IVa)

30 und



(Va)

35 als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus.

4. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei als
Leitsalz LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$,
 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, LiAlCl_4 , LiSiF_6 ,
5 LiSbF_6 oder Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt
werden.
5. Zusammensetzung umfassend:
- (A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) bis
10 (V), wie in Anspruch 1 definiert sowie
- (B) ein Leitsalz ausgewählt unter:
- 15 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$,
 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, LiAlCl_4 ,
 LiSiF_6 , LiSbF_6 und einem Gemisch aus zwei oder mehr
davon.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei die Verbindung (A)
20 ausgewählt wird unter den Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Va),
wie in Anspruch 3 definiert, und einem Gemisch aus zwei oder
mehr davon, und das Leitsalz (B) LiBF_4 ist.
7. Li-Ionen-Akku umfassend mindestens einen Ester, wie in einem der
25 Ansprüche 1 bis 3 definiert.
8. Li-Ionen-Akku umfassend eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 5
oder 6.
- 30 9. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 5 oder 6 als

Elektrolytsystem in Li-Ionen-Akkus.

10. Verfahren zur Herstellung eines Esters der Formel (I) bis (V), wie
in Anspruch 1 definiert, dadurch gekennzeichnet, daß als
Ausgangsmaterial ein Chlorid eingesetzt wird und ein Trialkylamin
als Fänger für während der Herstellung des Esters gebildete HCl
verwendet wird.
-

FIG.1

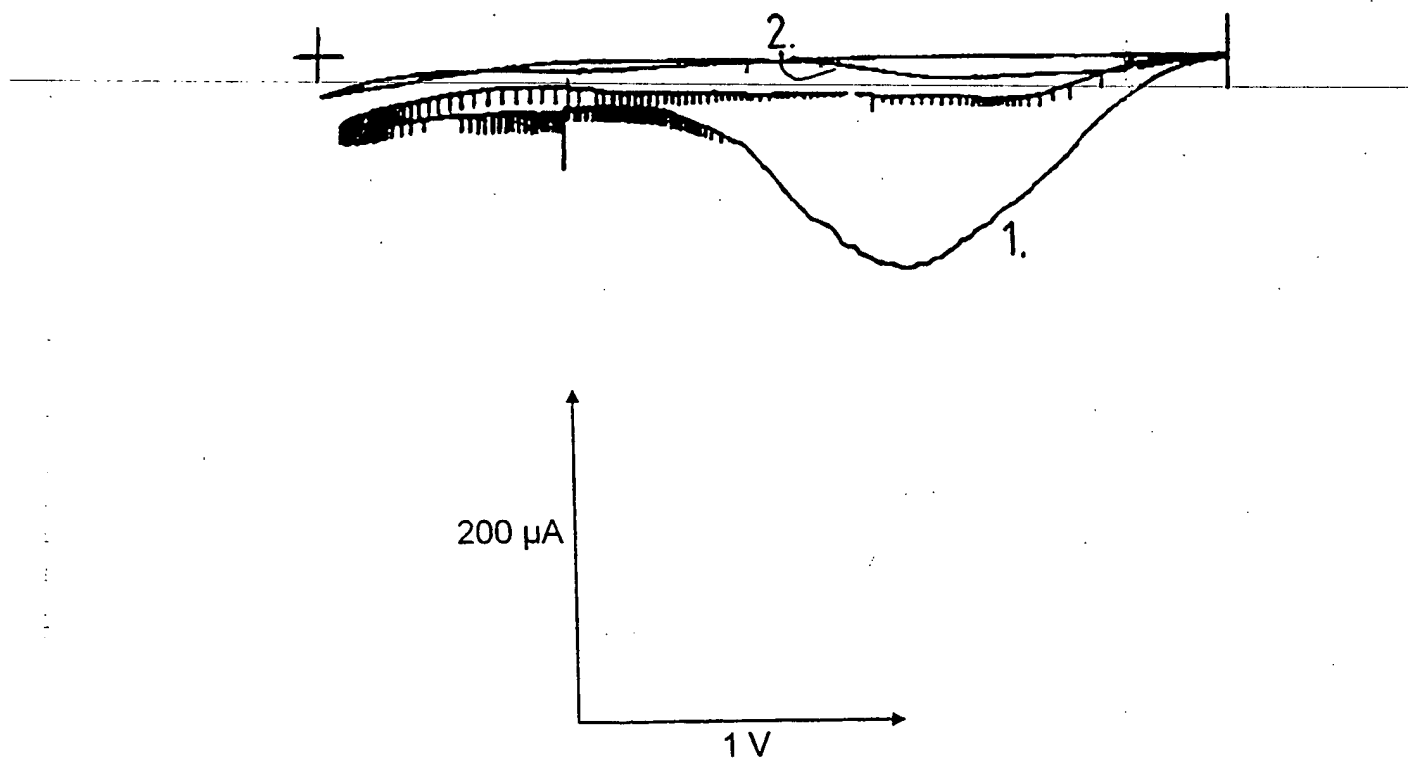


FIG.2

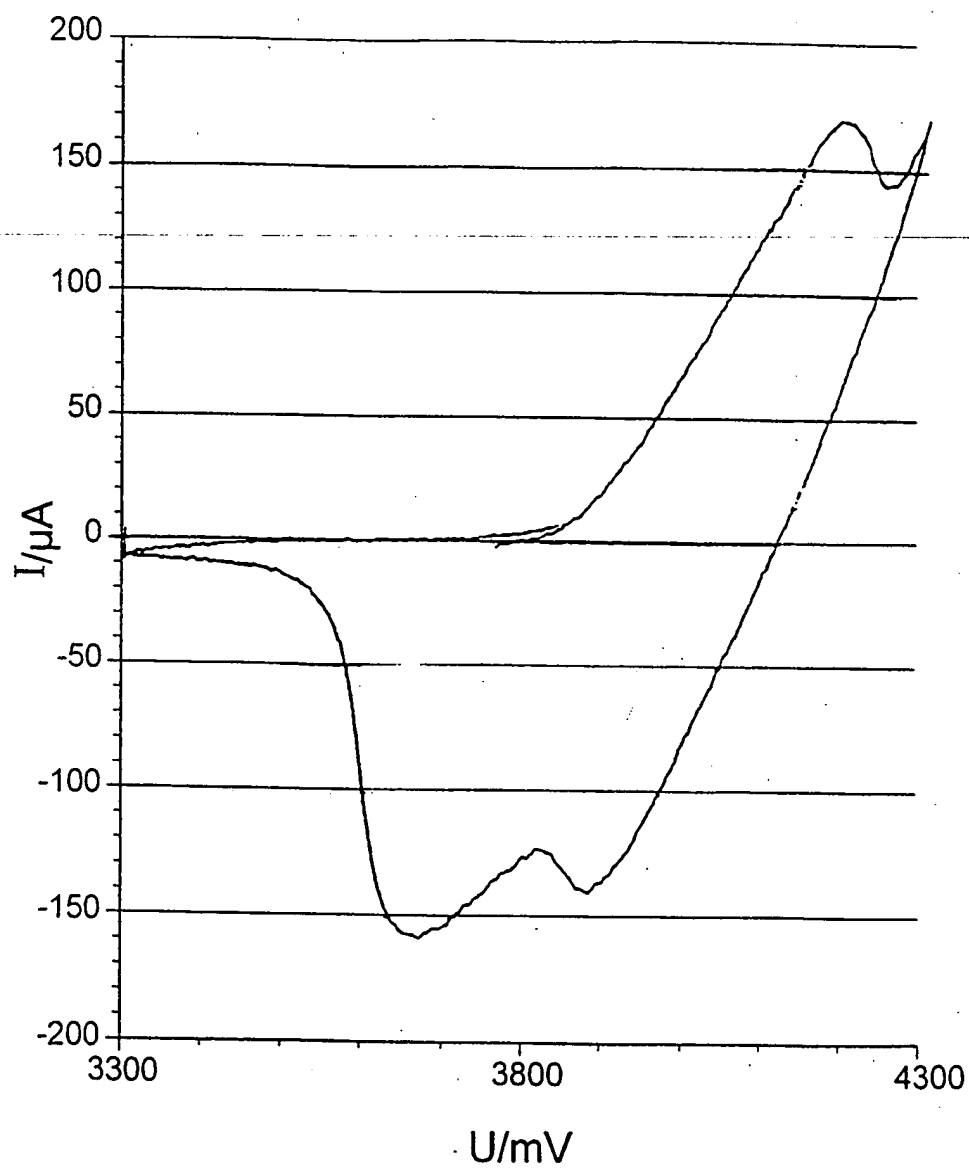
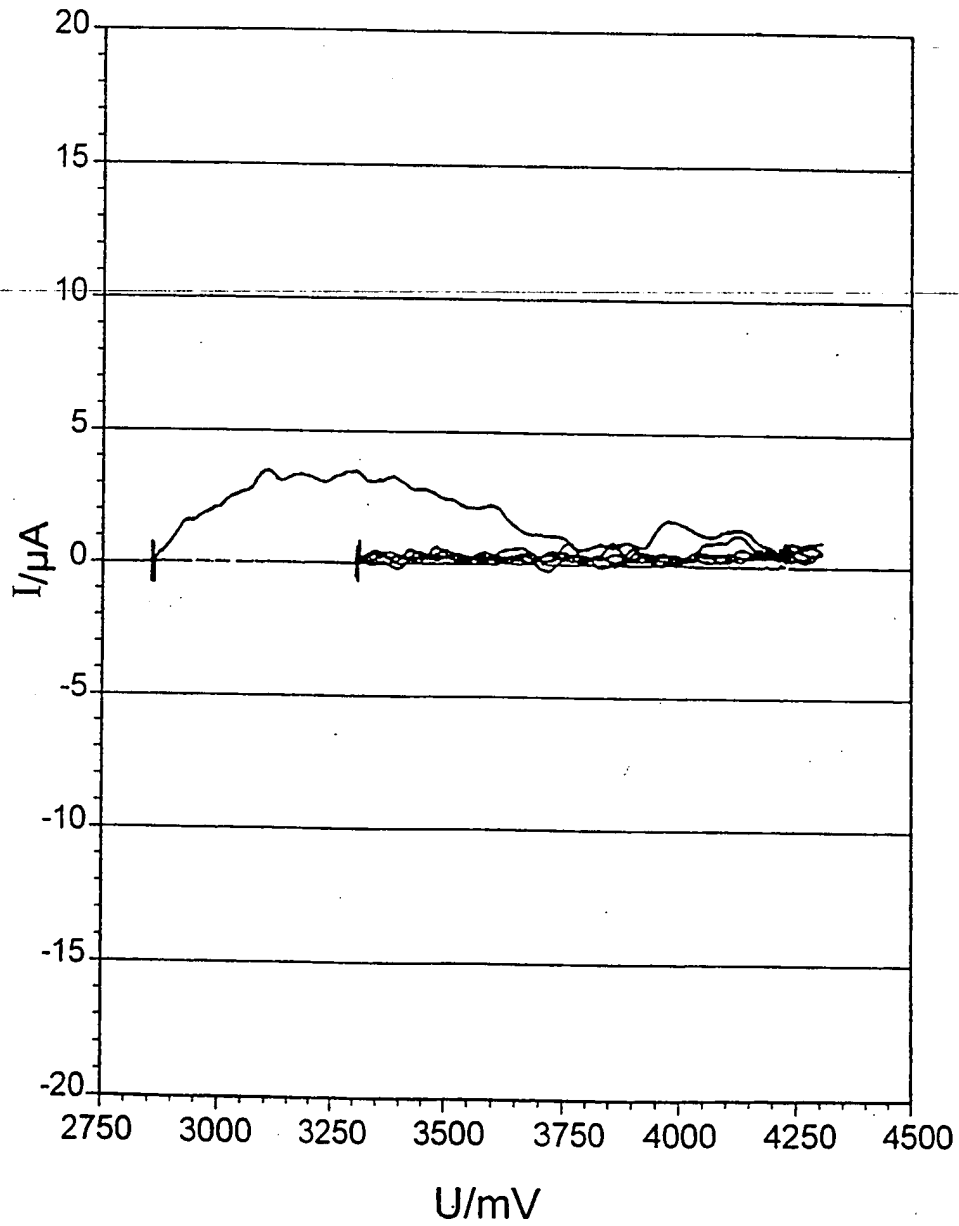


FIG.3



PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01M 10/40, C07F 5/04, 7/04, 9/11, C07C 69/96, 68/02, 305/04 | | A3 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/18625 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. April 1999 (15.04.99) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06237 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Oktober 1998 (01.10.98) (30) Prioritätsdaten: 197 43 748.6 2. Oktober 1997 (02.10.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STERZEL, Hans-Josef [DE/DE]; Wasgauring 3, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). HESSE, Werner [DE/DE]; Mühlstrasse 10, D-67283 Obrigheim (DE). MÖHWALD, Helmut [DE/DE]; Markwardstrasse 16, D-76855 Annweiler (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al., Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenbe- richts: 24. Juni 1999 (24.06.99) | |
| (54) Title: ESTER AS A SOLVENT IN ELECTROLYTE SYSTEMS FOR LI ION ACCUMULATORS (54) Bezeichnung: ESTER ALS LÖSUNGSMITTEL IN ELEKTROLYTSYSTEMEN FÜR LI-IONEN-AKKUS | | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OR}^1 \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{OR}^2 \\ \diagdown \\ \text{OR}^3 \end{array} \quad \text{(I)}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OR}^1 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR}^2 \end{array} \quad \text{(II)}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OR}^1 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{P} \\ \diagdown \\ \text{OR}^2 \\ \diagdown \\ \text{OR}^3 \end{array} \quad \text{(III)}$ </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OR}^1 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OR}^2 \end{array} \quad \text{(IV)}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{R}^4\text{O} \quad \text{OR}^1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^3\text{O} \quad \text{OR}^2 \end{array} \quad \text{(V)}$ </div> </div> | | | |
| (57) Abstract <p>The invention relates to the application of at least one ester of general formula (I) to (V), whereby R¹, R², R³, R⁴ are the same or different and each, independent of one another, represent a linear or branched-chain C₁ to C₄ alkyl group, (-CH₂-CH₂-O)_n-CH₃ with n=1 to 3, a C₃ to C₆ cycloalkyl group, and an aromatic hydrocarbon group which can be substituted. At least one of the groups R¹, R², R³ or R⁴ represents (-CH₂-CH₂-O)_n-CH₃ with n=1 to 3. The inventive ester can be used as a solvent in electrolyte systems for Li ion accumulators.</p> | | | |
| (57) Zusammenfassung <p>Verwendung mindestens eines Esters der allgemeinen Formel (I) bis (V), wobei R¹, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte C₁- bis C₄- Alkylgruppe, (-CH₂-CH₂-O)_n-CH₃ mit n=1 bis 3, eine C₃ bis C₆-Cycloalkylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die wiederum substituiert sein kann, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen R¹, R², R³ oder R⁴ (-CH₂-CH₂-O)_n-CH₃ mit n=1 bis 3 ist, als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauritanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01M10/40 C07F5/04 C07F7/04 C07F9/11 C07C69/96
C07C68/02 C07C305/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01M C07F C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| P,X | WO 97 44842 A (STANFORD RES INST INT) 27 November 1997 see page 7 - page 9 see page 15, line 6-11 see page 17, line 26 - page 18, line 28 see example 2 --- | 1-9 |
| P,X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 013, 30 November 1998 & JP 10 228928 A (DENSO CORP;ASAHI DENKA KOGYO KK), 25 August 1998 see abstract --- | 1-9 |
| P,X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 012, 31 October 1998 & JP 10 189038 A (MITSUI CHEM INC), 21 July 1998 see abstract --- | 1-9 |
| | -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 1999

Date of mailing of the international search report

07. 05. 99

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engl, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/06237

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| P,X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 008, 30 June 1998 & JP 10 069818 A (SHOWA DENKO KK), 10 March 1998 see abstract --- | 1-9 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 143 (E-322), 18 June 1985 & JP 60 023973 A (HITACHI MAXELL KK), 6 February 1985 see abstract --- | 1-9 |
| A | EP 0 704 922 A (HITACHI MAXELL) 3 April 1996 see page 4, line 5-54. --- | 1-9 |
| A | EP 0 696 077 A (SONY CORP ;MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 7 February 1996 cited in the application see the whole document --- | 1-9 |
| A | EP 0 599 534 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND ;SONY CORP (JP)) 1 June 1994 cited in the application see the whole document --- | 1-9 |
| A | WO 97 16862 A (UNIV ARIZONA) 9 May 1997 cited in the application see the whole document --- | 1-9 |
| Y | US 5 210 322 A (KING STEPHEN W ET AL) 11 May 1993 see column 7, line 50 see examples 8,9 --- | 10 5 |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 004, 30 April 1997 & JP 08 337792 A (KAO CORP), 24 December 1996 see abstract --- | 10 5 |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 035 (C-093), 3 March 1982 & JP 56 154492 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD), 30 November 1981 see abstract --- | 10 |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 062 (C-052), 25 April 1981 & JP 56 012398 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD), 6 February 1981 see abstract --- | 10 |
| | -/-- | |

International Application No
PCT/EP 98/06237

PCT/EP 98/06237

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7805 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C01, AN 78-09326A XP002101224 & JP 52 151729 A (TOHO CHEM IND CO LTD) , 16 December 1977 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p> | 10 |
| Y | <p>US 4 690 942 A (FRICK WILLY ET AL) 1 September 1987 see column 9, line 6 - column 10, line 29 see column 12, line 23-57</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 10 |
| | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 98/06237

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See Supplemental Sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 98/06237

The International Searching Authority has found that this international application contains multiple inventions, as follows:

1. Claims Nos. 1-9

Application of esters of boric acid, carbonic acid, phosphoric acid, sulfonic acid, silicic acid, said esters carrying at least one $-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ group with $n=1-3$, as solvents in electrolyte systems of lithium ion accumulators (Claims 1-4).

Electrolyte systems which contain these esters and a support electrolyte (Claims 5,6).

~~Lithium ion accumulators which contain these esters or these electrolyte systems~~
(Claims 7,8).

Application of these electrolyte systems for lithium ion accumulators (Claim 9).

2. Claim 10

Method for synthesizing esters according to Claim 1 is characterized in that acid chlorides are reacted with suited alcohols in the presence of a trialkylamine used as an acid scavenger for the formed HCl.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06237

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| WO 9744842 A | 27-11-1997 | US 5830600 A EP 0906641 A | 03-11-1998 07-04-1999 |
| EP 0704922 A | 03-04-1996 | US 5691084 A JP 8111238 A WO 9526057 A | 25-11-1997 30-04-1996 28-09-1995 |
| EP 0696077 A | 07-02-1996 | JP 8022839 A JP 8088023 A CA 2153478 A EP 0825664 A US 5580684 A | 23-01-1996 02-04-1996 08-01-1996 25-02-1998 03-12-1996 |
| EP 0599534 A | 01-06-1994 | CA 2103298 A DE 69309861 D DE 69309861 T JP 6219992 A US 5633099 A US 5659062 A US 5847188 A JP 7006786 A | 19-05-1994 22-05-1997 11-09-1997 09-08-1994 27-05-1997 19-08-1997 08-12-1998 10-01-1995 |
| WO 9716862 A | 09-05-1997 | AU 7719896 A EP 0858678 A | 22-05-1997 19-08-1998 |
| US 5210322 A | 11-05-1993 | AU 8464191 A CA 2051468 A CN 1061953 A EP 0476784 A JP 4257537 A | 26-03-1992 21-03-1992 17-06-1992 25-03-1992 11-09-1992 |
| US 4690942 A | 01-09-1987 | AT 33982 T AU 579338 B AU 3695784 A BR 8406579 A DE 3470881 A EP 0149426 A GB 2152045 A,B HK 31989 A PH 23094 A JP 1869186 C JP 60222464 A | 15-05-1988 24-11-1988 04-07-1985 15-10-1985 09-06-1988 24-07-1985 31-07-1985 21-04-1989 10-04-1989 06-09-1994 07-11-1985 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06237

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H01M10/40 C07F5/04 C07F7/04 C07F9/11 C07C69/96
C07C68/02 C07C305/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01M C07F C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| P,X | WO 97 44842 A (STANFORD RES INST INT) 27. November 1997 siehe Seite 7 - Seite 9 siehe Seite 15, Zeile 6-11 siehe Seite 17, Zeile 26 - Seite 18, Zeile 28 siehe Beispiel 2 --- | 1-9 |
| P,X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 013, 30. November 1998 & JP 10 228928 A (DENSO CORP; ASAHI DENKA KOGYO KK), 25. August 1998 siehe Zusammenfassung --- -/-- | 1-9 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07.05.1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engl, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06237

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| P,X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 012, 31. Oktober 1998 & JP 10 189038 A (MITSUI CHEM INC), 21. Juli 1998 siehe Zusammenfassung --- | 1-9 |
| P,X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 008, 30. Juni 1998 & JP 10 069818 A (SHOWA DENKO KK), 10. März 1998 siehe Zusammenfassung --- | 1-9 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 143 (E-322), 18. Juni 1985 & JP 60 023973 A (HITACHI MAXELL KK), 6. Februar 1985 siehe Zusammenfassung --- | 1-9 |
| A | EP 0 704 922 A (HITACHI MAXELL) 3. April 1996 siehe Seite 4, Zeile 5-54 --- | 1-9 |
| A | EP 0 696 077 A (SONY CORP ;MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 7. Februar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument --- | 1-9 |
| A | EP 0 599 534 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND ;SONY CORP (JP)) 1. Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument --- | 1-9 |
| A | WO 97 16862 A (UNIV ARIZONA) 9. Mai 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument --- | 1-9 |
| Y | US 5 210 322 A (KING STEPHEN W ET AL) 11. Mai 1993 siehe Spalte 7, Zeile 50 siehe Beispiele 8,9 --- | 10 5 |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 004, 30. April 1997 & JP 08 337792 A (KAO CORP), 24. Dezember 1996 siehe Zusammenfassung --- | 10 5 |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 035 (C-093), 3. März 1982 & JP 56 154492 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD), 30. November 1981 siehe Zusammenfassung --- | 10 |

-/--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06237

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 062 (C-052), 25. April 1981 & JP 56 012398 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD), 6. Februar 1981 siehe Zusammenfassung --- | 10 |
| Y | DATABASE WPI Section Ch, Week 7805 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C01, AN 78-09326A XP002101224 & JP 52 151729 A (TOHO CHEM IND CO LTD) , 16. Dezember 1977 siehe Zusammenfassung --- | 10 |
| Y | US 4 690 942 A (FRICK WILLY ET AL) 1. September 1987 siehe Spalte 9, Zeile 6 - Spalte 10, Zeile 29 siehe Spalte 12, Zeile 23-57 ----- | 10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06237

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/06237

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-9

Verwendung von Estern der Borsäure, der Kohlensäure, der Phosphorsäure, der Sulfonsäure, der Kieselsäure, welche mindestens eine $-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ Gruppe mit $n = 1-3$ tragen, als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen von Lithium-Ionen-Akkumulatoren (Ansprüche 1 - 4).

Elektrolytsysteme, welche diese Ester sowie ein Leitsalz enthalten (Anspruch 5,6).

Lithium-Ionen-Akkus, welche diese Ester bzw. diese Elektrolytsysteme enthalten (Anspruch 7,8).

Verwendung dieser Elektrolytsysteme für Lithium-Ionen-Akkus (Anspruch 9).

2. Anspruch : 10

Verfahren zur Synthese von Estern gemäss Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß man Säurechloride mit geeigneten Alkoholen in der Gegenwart eines Trialkylamins als Säurefänger für das gebildete HCl umsetzt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06237

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| WO 9744842 A | 27-11-1997 | US 5830600 A EP 0906641 A | 03-11-1998 07-04-1999 |
| EP 0704922 A | 03-04-1996 | US 5691084 A JP 8111238 A WO 9526057 A | 25-11-1997 30-04-1996 28-09-1995 |
| EP 0696077 A | 07-02-1996 | JP 8022839 A JP 8088023 A CA 2153478 A EP 0825664 A US 5580684 A | 23-01-1996 02-04-1996 08-01-1996 25-02-1998 03-12-1996 |
| EP 0599534 A | 01-06-1994 | CA 2103298 A DE 69309861 D DE 69309861 T JP 6219992 A US 5633099 A US 5659062 A US 5847188 A JP 7006786 A | 19-05-1994 22-05-1997 11-09-1997 09-08-1994 27-05-1997 19-08-1997 08-12-1998 10-01-1995 |
| WO 9716862 A | 09-05-1997 | AU 7719896 A EP 0858678 A | 22-05-1997 19-08-1998 |
| US 5210322 A | 11-05-1993 | AU 8464191 A CA 2051468 A CN 1061953 A EP 0476784 A JP 4257537 A | 26-03-1992 21-03-1992 17-06-1992 25-03-1992 11-09-1992 |
| US 4690942 A | 01-09-1987 | AT 33982 T AU 579338 B AU 3695784 A BR 8406579 A DE 3470881 A EP 0149426 A GB 2152045 A,B HK 31989 A PH 23094 A JP 1869186 C JP 60222464 A | 15-05-1988 24-11-1988 04-07-1985 15-10-1985 09-06-1988 24-07-1985 31-07-1985 21-04-1989 10-04-1989 06-09-1994 07-11-1985 |

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

| | | |
|---|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19970541 | WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5 | |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/06237 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01/10/1998 | (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/1997 |
| Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al. | | |

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 6 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☒ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-9

Verwendung von Estern der Borsäure, der Kohlensäure, der Phosphorsäure, der Sulfonsäure, der Kieselsäure, welche mindestens eine $-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ Gruppe mit $n=1-3$ tragen, als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen von Lithium-Ionen-Akkumulatoren (Ansprüche 1 - 4).

Elektrolytsysteme, welche diese Ester sowie ein Leitsalz enthalten (Anspruch 5,6).

Lithium-Ionen-Akkus, welche diese Ester bzw. diese Elektrolytsysteme enthalten (Anspruch 7,8).

Verwendung dieser Elektrolytsysteme für Lithium-Ionen-Akkus (Anspruch 9).

2. Anspruch : 10

Verfahren zur Synthese von Estern gemäss Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß man Säurechloride mit geeigneten Alkoholen in der Gegenwart eines Trialkylamins als Säurefänger für das gebildete HCl umsetzt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06237

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H01M10/40 C07F5/04 C07F7/04 C07F9/11 C07C69/96
C07C68/02 C07C305/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01M C07F C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| P,X | WO 97 44842 A (STANFORD RES INST INT) 27. November 1997 siehe Seite 7 - Seite 9 siehe Seite 15, Zeile 6-11 siehe Seite 17, Zeile 26 - Seite 18, Zeile 28 siehe Beispiel 2 | 1-9 |
| P,X | --- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 013, 30. November 1998 & JP 10 228928 A (DENSO CORP; ASAHI DENKA KOGYO KK), 25. August 1998 siehe Zusammenfassung --- -/- | 1-9 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10. 05. 99

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, T.x. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engl, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| P,X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 012, 31. Oktober 1998 & JP 10 189038 A (MITSUI CHEM INC), 21. Juli 1998 siehe Zusammenfassung --- | 1-9 |
| P,X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 008, 30. Juni 1998 & JP 10 069818 A (SHOWA DENKO KK), 10. März 1998 siehe Zusammenfassung --- | 1-9 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 143 (E-322), 18. Juni 1985 & JP 60 023973 A (HITACHI MAXELL KK), 6. Februar 1985 siehe Zusammenfassung --- | 1-9 |
| A | EP 0 704 922 A (HITACHI MAXELL) 3. April 1996 siehe Seite 4, Zeile 5-54 --- | 1-9 |
| A | EP 0 696 077 A (SONY CORP ;MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 7. Februar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument --- | 1-9 |
| A | EP 0 599 534 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND ;SONY CORP (JP)) 1. Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument --- | 1-9 |
| A | WO 97 16862 A (UNIV ARIZONA) 9. Mai 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument --- | 1-9 |
| Y | US 5 210 322 A (KING STEPHEN W ET AL) 11. Mai 1993 siehe Spalte 7, Zeile 50 siehe Beispiele 8,9 --- | 10 5 |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 004, 30. April 1997 & JP 08 337792 A (KAO CORP), 24. Dezember 1996 siehe Zusammenfassung --- | 10 |
| A | --- | 5 |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 035 (C-093), 3. März 1982 & JP 56 154492 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD), 30. November 1981 siehe Zusammenfassung --- | 10 |
| | --- | |
| | -/-- | |

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 062 (C-052), 25. April 1981 & JP 56 012398 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD), 6. Februar 1981 siehe Zusammenfassung --- | 10 |
| Y | DATABASE WPI Section Ch, Week 7805 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C01, AN 78-09326A XP002101224 & JP 52 151729 A (TOHO CHEM IND CO LTD) , 16. Dezember 1977 siehe Zusammenfassung --- | 10 |
| Y | US 4 690 942 A (FRICK WILLY ET AL) 1. September 1987 siehe Spalte 9, Zeile 6 - Spalte 10, Zeile 29 siehe Spalte 12, Zeile 23-57 ----- | 10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06237

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9744842 A | 27-11-1997 | US 5830600 A | 03-11-1998 |
| | | EP 0906641 A | 07-04-1999 |
| EP 0704922 A | 03-04-1996 | US 5691084 A | 25-11-1997 |
| | | JP 8111238 A | 30-04-1996 |
| | | WO 9526057 A | 28-09-1995 |
| EP 0696077 A | 07-02-1996 | JP 8022839 A | 23-01-1996 |
| | | JP 8088023 A | 02-04-1996 |
| | | CA 2153478 A | 08-01-1996 |
| | | EP 0825664 A | 25-02-1998 |
| | | US 5580684 A | 03-12-1996 |
| EP 0599534 A | 01-06-1994 | CA 2103298 A | 19-05-1994 |
| | | DE 69309861 D | 22-05-1997 |
| | | DE 69309861 T | 11-09-1997 |
| | | JP 6219992 A | 09-08-1994 |
| | | US 5633099 A | 27-05-1997 |
| | | US 5659062 A | 19-08-1997 |
| | | US 5847188 A | 08-12-1998 |
| | | JP 7006786 A | 10-01-1995 |
| WO 9716862 A | 09-05-1997 | AU 7719896 A | 22-05-1997 |
| | | EP 0858678 A | 19-08-1998 |
| US 5210322 A | 11-05-1993 | AU 8464191 A | 26-03-1992 |
| | | CA 2051468 A | 21-03-1992 |
| | | CN 1061953 A | 17-06-1992 |
| | | EP 0476784 A | 25-03-1992 |
| | | JP 4257537 A | 11-09-1992 |
| US 4690942 A | 01-09-1987 | AT 33982 T | 15-05-1988 |
| | | AU 579338 B | 24-11-1988 |
| | | AU 3695784 A | 04-07-1985 |
| | | BR 8406579 A | 15-10-1985 |
| | | DE 3470881 A | 09-06-1988 |
| | | EP 0149426 A | 24-07-1985 |
| | | GB 2152045 A,B | 31-07-1985 |
| | | HK 31989 A | 21-04-1989 |
| | | PH 23094 A | 10-04-1989 |
| | | JP 1869186 C | 06-09-1994 |
| | | JP 60222464 A | 07-11-1985 |

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

Patent- u. Rechtsanwälte
Galileiplatz 1, München

27. Okt. 1999

Frist
Bear.

PCT

An:

Isenbruck, G.
BARDEHLE PAGENBERG DOST
ALTENBURG GEISSLER
Theodor-Heuss-Anlage 12
D-68165 Mannheim
ALLEMAGNE

Patent- u. Rechtsanwälte
Mannheim

26. OKT. 1999

Frist: 02.12.99
Bear.:

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr)

25. 10. 99

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts
NAE19970541 PC / R

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP98/06237

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)
01/10/1998

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
02/10/1997

Anmelder

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Hartmann, M

Tel. +49 89 2399-8039



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)


| | | |
|---|---|--|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19970541 | WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416) | |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/06237 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01/10/1998 | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 02/10/1997 |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK H01M10/40 | | |
| Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al. | | |

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☒ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

| | |
|--|---|
| Datum der Einreichung des Antrags 27/04/1999 | Datum der Fertigstellung dieses Berichts 25. 10. 99 |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Bevollmächtigter Bediensteter Engl, H Tel. Nr. +49 89 2399 8567 |



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/06237

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-18 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-10 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/3-3/3 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

IV. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

1. Auf die Aufforderung zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren hat der Anmelder:

- ☐ die Ansprüche eingeschränkt.
- ☐ zusätzliche Gebühren entrichtet.
- ☐ zusätzliche Gebühren unter Widerspruch entrichtet.
- ☒ weder die Ansprüche eingeschränkt noch zusätzliche Gebühren entrichtet.

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/06237

2. ☐ Die Behörde hat festgestellt, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nicht erfüllt ist, und hat gemäß Regel 68.1 beschlossen, den Anmelder nicht zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren aufzufordern.
3. Die Behörde ist der Auffassung, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nach den Regeln 13.1, 13.2 und 13.3
- ☐ erfüllt ist
- ☒ aus folgenden Gründen nicht erfüllt ist:
siehe Beiblatt
4. Daher wurde zur Erstellung dieses Berichts eine internationale vorläufige Prüfung für folgende Teile der internationalen Anmeldung durchgeführt:
- ☐ alle Teile.
- ☒ die Teile, die sich auf die Ansprüche Nr. 1-9 beziehen.

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

| | |
|--------------------------------|-------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-9 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (ET) | Ja: Ansprüche 1-9 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) | Ja: Ansprüche 1-9 |
| | Nein: Ansprüche |

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

Betreffend Abschnitt V

1. Dokumente

- D1: WO 97 44842 A (STANFORD RES INST INT) 27. November 1997
D2: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 013, 30. November 1998 & JP 10 228928 A (DENSO CORP; ASAHI DENKA KOGYO KK), 25. August 1998
D3: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 012, 31. Oktober 1998 & JP 10 189038 A (MITSUI CHEM INC), 21. Juli 1998
D4: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 008, 30. Juni 1998 & JP 10 069818 A (SHOWA DENKO KK), 10. März 1998
D5: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 143 (E-322), 18. Juni 1985 & JP 60 023973 A (HITACHI MAXELL KK), 6. Februar 1985
D6: EP-A-0 704 922 (HITACHI MAXELL) 3. April 1996
D7: EP-A-0 696 077 (SONY CORP ; MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 7. Februar 1996; in der Anmeldung erwähnt
D8: EP-A-0 599 534 (MITSUI PETROCHEMICAL IND ; SONY CORP (JP)) 1. Juni 1994; in der Anmeldung erwähnt
D9: WO 97 16862 A (UNIV ARIZONA) 9. Mai 1997; in der Anmeldung erwähnt
D10: US-A-5 210 322 (KING STEPHEN W ET AL) 11. Mai 1993
D11: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 004, 30. April 1997 & JP 08 337792 A (KAO CORP), 24. Dezember 1996
D12: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 035 (C-093), 3. März 1982 & JP 56 154492 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD), 30. November 1981
D13: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 062 (C-052), 25. April 1981 & JP 56 012398 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD), 6. Februar 1981
D14: DATABASE WPI Section Ch, Week 7805 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C01, AN 78-09326A XP002101224 & JP 52 151729 A (TOHO CHEM IND CO LTD), 16. Dezember 1977
D15: US-A-4 690 942 (FRICK WILLY ET AL) 1. September 1987

2. Priorität

Die Priorität vom 2.10.1997 (DE 19743748.6) wird zu Recht beansprucht.

Damit gehören D1 - D4 nicht zum Stand der Technik.

3. Als nächsten Stand der Technik werden D5, D6, D7, D8 und D9 angesehen. Diese Dokumente offenbare verschiedene organische Lösungsmittel bzw. Zusätze als Elektrolyte für sekundäre Lithiumbatterien, wovon aber keines unter den vorliegenden Anspruch 1 bzw. 3 fällt. So sind in D5, D6 und D7 Phosphorsäuretriester der Formel $(RO)_3PO$ ($R = \text{Alkyl, Haloalkyl oder Aryl}$) beschrieben. D8 betrifft Karbonatverbindungen der allgemeinen Struktur $R-CH_2-O-CO-O-CH_2R'$ als Lösungsmittel für nichtwässrige Batteriesysteme. D9 offenbart Borverbindungen der Struktur $(RR'O)BX$ bzw. $(RR'O)BOR'$ [SPEC041d] als Batterieelektrolyte.

Die Ester der vorliegenden Erfindung unterscheiden sich von den im Stand der Technik offenbarten organischen Lösungsmittel bzw. Elektrolyten mindestens durch das Vorhandensein eines Etherrestes der Struktur $(-CH_2-CH_2-O-)_n-CH_3$ mit $n=1-3$.

Zwar sind solche Ester an sich bekannt (siehe z.B. D10: Bis-(2-Methoxyethyl)carbonat; sowie D11, D12 und D13 für analoge Phosphorsäureester). Keines dieser Dokumente gibt jedoch einen Hinweis auf die Verwendung dieser Verbindungen als Lösungsmittel in nichtwässrigen Lithium-Ionen-Akkus.

Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 9 genügt daher den Erfordernissen des Art. 33(2)(3) und (4) PCT nach Neuheit, erfinderischer Tätigkeit und gewerblicher Anwendbarkeit.

Betreffend Abschnitt VI

D1 = WO 97/44842A

Veröffentlicht am 27.11.1997

Priorität vom 24.5.1996

Anmeldetag: 22.5.1997

Betreffend Abschnitt IV

1. Ansprüche 1 - 8 betreffen die Verwendung von Estern der Borsäure, der Kohlensäure, der Phosphorsäure, der Sulfonsäure, der Kieselsäure, welche mindestens eine $-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ Gruppe mit $n = 1-3$ tragen, als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen von Lithium-Ionen-Akkumulatoren (Ansprüche 1 - 4); sowie Elektrolytsysteme, welche diese Ester sowie ein Leitsalz enthalten (Anspruch 5, 6); und weiters Lithium-Ionen-Akkus, welche diese Ester bzw. diese Elektrolytsysteme enthalten (Anspruch 7,8). Anspruch 9 betrifft die Verwendung dieser Elektrolytsysteme für Lithium-Ionen-Akkus.

Anspruch 10 betrifft ein Verfahren zur Synthese von Estern gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß man Säurechloride mit geeigneten Alkoholen in der Gegenwart eines Trialkylamins als Säurefänger für das gebildete HCl umsetzt.

2. Die gegenständliche Anmeldung umfaßt folgende verschiedene Erfindungen bzw. Gruppen von Erfindungen:

Erfindung I: Ansprüche 1-9

Erfindung II: Anspruch 10

Sie sind, wie nachstehend begründet, nicht durch ein gemeinsames erfinderisches Konzept verbunden.

3. **Begründung**

- 3.1. Eine erste technische Aufgabe der Anmeldung besteht in der Bereitstellung eines Lösungsmittels bzw. eines Elektrolytsystems für Lithium-Ionen-Akkus.

Das Erkennen und Stellen dieser technischen Aufgabe an sich ist nicht neu (siehe beispielsweise JP 60023973 A, EP 0 704922 A, insbesondere die im Internationalen Recherchenbericht besonders hervorgehobenen Stellen der Dokumente; sowie die in der Anmeldung selbst zitierten WO 97 16862 A, JP 8 237 700 A und JP 9 115 548); bzw. liegt im Rahmen fachmännischen Handelns. Ein gemeinsames neues oder erfinderisches Konzept kann darin also nicht

begründet werden.

Die technische Lösung, die in der Erfindung I (den Ansprüchen 1-9) vorgeschlagen wird, besteht darin, daß man Ester der Borsäure, der Kohlensäure, der Phosphorsäure, der Sulfonsäure, der Kieselsäure, welche mindestens eine $-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ Gruppe mit $n=1-3$ tragen, als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen von Lithium-Ionen-Akkumulatoren einsetzt.

- 3.2. Eine zweite technische Aufgabe besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Synthese von Estern der eingangs genannten Art.

Diese Aufgabenstellung selbst ist weder neu noch per se erfinderisch, da sie sich jedem auf dem Gebiet tätigen Fachmann stellt.

Die technische Lösung dafür, wie sie in der Erfindung II (Anspruch 10) vorgeschlagen wird, besteht darin, daß man Säurechloride mit geeigneten Alkoholen in der Gegenwart eines Trialkylamins als Säurefänger für das gebildete HCl umsetzt.

Die technischen Merkmale sind damit andere als in der anderen Erfindung. Es ist auch nicht plausibel gemacht, daß das beanspruchte Verfahren in besonderer Weise auf die Darstellung von Estern, die in Lithium-Ionen-Akkus Verwendung finden sollen, abgestellt ist. Die in der Anmeldung erwähnte besondere Reinheit der Endprodukte, die mittels des Verfahrens erzielbar sein soll, ist ein Ziel, das sich dem Fachmann bei vielen Anwendungsgebieten stellt.

- 3.3. Die gemeinsamen (d.h. gleichen oder entsprechenden) technischen Merkmale, die den verschiedenen Erfindungen I und II zugrunde liegen, erschöpfen sich also darin, daß die Ester die erwähnte, oben angegebene Struktur aufweisen.

Solche Ester sind aber nicht neu. So ist aus US 5 210 322 der Kohlensäureester Bis-(2-Methoxyethyl)carbonate, der unter die Formel II des Anspruchs 1 fällt, und ein Verfahren zu seiner Herstellung bekannt (siehe Beispiele 8, 9).

Aus JP 8337792 A ist ein Phosphorsäureester gemäß Formel III des Anspruchs 1

bekannt.

Diese spezifische Struktur von Estern ist somit nicht als "besonderes technisches Merkmal" im Sinne von Regel 13.1. PCT anzusehen (das sind solche technischen Merkmale, die einen Beitrag jeder beanspruchten Erfindung als Ganzes zum Stand der Technik bestimmen).

4. Es folgt, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit nach Regel 13.1. PCT nicht erfüllt ist, weil zwischen den verschiedenen Erfindungen kein technischer Zusammenhang besteht, der in einem oder mehreren gleichen oder entsprechenden "besonderen technischen Merkmalen" zum Ausdruck kommt.

Die Internationale Anmeldung genügt daher nicht den Erfordernissen der Regel 13.1. PCT nach Einheitlichkeit.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

10

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|--|---|--|
| Applicant's or agent's file reference NAE19970541 | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/EP98/06237 | International filing date (day/month/year) 01 October 1998 (01.10.98) | Priority date (day/month/year) 02 October 1997 (02.10.97) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 10/40 | | |
| Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT | | |

| |
|---|
| <p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>8</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p> |
| <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input checked="" type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p> |

| | |
|--|---|
| Date of submission of the demand 27 April 1999 (27.04.99) | Date of completion of this report 25 October 1999 (25.10.1999) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/06237

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-18, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-10, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/3-3/3, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/06237

IV. Lack of unity of invention

1. In response to the invitation to restrict or pay additional fees the applicant has:

- ☐ restricted the claims.
- ☐ paid additional fees.
- ☐ paid additional fees under protest.
- ☒ neither restricted nor paid additional fees.

2. ☐ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.

3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is

- ☐ complied with.
- ☒ not complied with for the following reasons:

See annex

4. Consequently, the following parts of the international application were the subject of international preliminary examination in establishing this report:

- ☐ all parts.
- ☒ the parts relating to claims Nos. 1-9

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: **BOX IV, point 3**

1. Claims 1-8 concern the use of esters of boric, carboxylic, phosphoric, sulphonic and silicic acids bearing at least one $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ group in which $n = 1-3$, as solvents in electrolyte systems of lithium ion accumulators (Claims 1-4); and also electrolyte systems containing these esters and a conductive salt (Claims 5 and 6); as well as lithium ion accumulators containing these esters or these electrolyte systems (Claims 7 and 8). Claim 9 concerns the use of these electrolyte systems for lithium ion accumulators.

Claim 10 concerns a method for synthesising ethers according to Claim 1 characterised in that acid chlorides are reacted with suitable alcohols in the presence of a trialkylamine as acid collector for the HCl evolved.

2. The present application comprises the following different inventions or groups of inventions:

Invention I: Claims 1-9

Invention II: Claim 10.

As explained below, they are not linked by a common inventive concept.

3. **Reasoned statement**

- 3.1 A first technical problem addressed by the application consists in providing a solvent and an

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: **BOX IV, point 3**

electrolyte system for lithium ion accumulators.

Identifying and posing this technical problem is not novel in itself (see, for example, JP-A-60 023 973 and EP-A-0 704 922, in particular the passages of those documents particularly highlighted in the international search report; and also WO-A-97/16862, JP-A-8 237 700 and JP-A-9 115 548, which are cited in the application itself) and lies within the scope of normal trade practice. It cannot therefore substantiate a common novel or inventive concept.

The technical solution proposed in invention I (Claims 1-9) consists in the use of esters of boric, carboxylic, phosphoric, sulphonic, or silicic acid bearing at least one $-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ group in which $n = 1-3$, as solvents in electrolyte systems of lithium ion accumulators.

- 3.2 A second technical problem consists in devising a process for synthesising esters of the above-mentioned type.

This problem is neither novel nor inventive in itself, since it is faced by any person skilled in the art active in this field.

The technical solution proposed in invention II (Claim 10) consists in reacting acid chlorides with suitable alcohols in the presence of a

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: **BOX IV, point 3**

trialkylamine as acid collector for the HCl evolved.

The technical features are hence different from those in the other invention. It is not convincingly demonstrated either that the claimed process is particularly suitable for preparing esters to be used in lithium ion accumulators. The particular purity of the end products mentioned in the application, and which is supposedly achieved by the process, is an aim pursued by a person skilled in the art in many fields of application.

- 3.3 The technical features which are common (i.e. identical or corresponding) to the different inventions, Inventions I and II, are thus limited to the above-mentioned ester structure.

Such esters, however, are not novel. US-A-5 210 322, for example, discloses the carboxylic acid ester bis-(2-methoxyethyl)carbonate, which is covered by Formula II of Claim 1, and a process for preparing the same (see Examples 8 and 9).

JP-A-83 37 792 discloses a phosphoric acid ester having the Formula III of Claim 1.

This specific ester structure cannot therefore be considered a "special technical feature" within the meaning of PCT Rule 13.1 (those technical features that define a contribution which each of the

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: **BOX IV, point 3**

claimed inventions, considered as a whole, makes over the prior art).

4. Consequently, the unity of invention requirement of PCT Rule 13.1 is not met because there is no technical relationship among the different inventions involving one or more of the same or corresponding "special technical features".

The international application therefore does not meet the unity of invention requirements of PCT Rule 13.1.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 98/06237

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|-----|-----|
| Novelty (N) | Claims | 1-9 | YES |
| | Claims | | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | 1-9 | YES |
| | Claims | | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-9 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

1. Citations

- D1: WO-A-97/44842 (STANFORD RES. INST. INT.), 27 November 1997
- D2: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 098, No. 013, 30 November 1998 & JP-A-10 228 928 (DENSO CORP.; ASAHI DENKA KOGYO KK), 25 August 1998
- D3: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 098, No. 012, 31 October 1998 & JP-A-10 189 038 (MITSUI CHEM. INC.), 21 July 1998
- D4: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 098, No. 008, 30 June 1998 & JP-A-10 069 818 (SHOWA DENKO KK), 10 March 1998
- D5: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 009, No. 143 (E-322), 18 June 1985 & JP-A-60 023 973 (HITACHI MAXELL KK), 6 February 1985
- D6: EP-A-0 704 922 (HITACHI MAXELL), 3 April 1996
- D7: EP-A-0 696 077 (SONY CORP.; MITSUI PETROCHEMICAL IND. (JP)), 7 February 1996; cited in the application
- D8: EP-A-0 599 534 (MITSUI PETROCHEMICAL IND.; SONY CORP. (JP)), 1 June 1994; cited in the application
- D9: WO-A-97/16862 (UNIV. ARIZONA), 9 May 1997;

cited in the application

- D10: US-A-5 210 322 (KING STEPHEN W. ET AL.), 11 May 1993
- D11: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 097, No. 004, 30 April 1997 & JP-A-08 337 792 (KAO CORP.), 24 December 1996
- D12: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 006, No. 035 (C-093), 3 March 1982 & JP-A-56 154 492 (KUMIAI CHEM. IND. CO. LTD.), 30 November 1981
- D13: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 005, No. 062 (C-052), 25 April 1981 & JP-A-56 012 398 (KUMIAI CHEM. IND. CO. LTD.), 6 February 1981
- D14: DATABASE WPI Section Ch, Week 7805 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C01, AN 78-09326A XP002101224 & JP-A-52 151 729 (TOHO CHEM. IND. CO. LTD.), 16 December 1977
- D15: US-A-4 690 942 (FRICK WILLY ET AL.), 1 September 1987

2. Priority

The priority of 2 October 1997 (DE 197 437 48.6) is rightly claimed.

D1-D4 therefore do not belong to the prior art.

3. D5, D6, D7, D8 and D9 are considered the closest prior art. Those documents disclose various organic solvents and additives as electrolytes for secondary lithium batteries, none of which, however, is covered by present Claims 1 and 3. D5, D6 and D7, for example, describe phosphoric acid triesters of Formula $(RO)_3PO$ (in which R = alkyl, haloalkyl or aryl). D8 concerns carbonate compounds having the

general structure $R-CH_2-O-CO-O-CH_2R'$ as solvents for non-aqueous battery systems. D9 discloses boron compounds of structure $(RR'O)$ and $(RR'O)BOR'$ [SPEC041d] as battery electrolytes.

The esters of the present invention differ from the organic solvents and electrolytes disclosed in the prior art by at least the presence of an ether radical of structure $(-CH_2-CH_2-O-)n-CH_3$, in which $n = 1-3$.

Although esters of this type are known per se (see, for example, D10: bis-(2-methoxyethyl)carbonate; and also D11, D12 and D13 for analogous phosphoric acid esters), none of those documents gives any hint of the use of these compounds as solvents in non-aqueous lithium ion accumulators.

Consequently, the subject matter of Claims 1-9 meets the novelty, inventive step and industrial applicability requirements of PCT Article 33(2), (3) and (4).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/06237

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No.
Patent No.

Publication date
(day/month/year)

Filing date
(day/month/year)

Priority date (valid claim)
(day/month/year)

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure

Date of non-written disclosure
(day/month/year)

Date of written disclosure
referring to non-written disclosure
(day/month/year)

See annex

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 98/06237

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: **BOX VI**

D1: WO-A-97/44841

Published on 27 November 1997

Filing date: 22 May 1997

Priority date: 24 May 1996

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 27 OCT 1999

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

| | | |
|---|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19970541 | WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416) | |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/06237 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01/10/1998 | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/1997 |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK H01M10/40 | | |
| Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al. | | |



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☒ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

| | |
|--|---|
| Datum der Einreichung des Antrags 27/04/1999 | Datum der Fertigstellung dieses Berichts 25.10.99 |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Bevollmächtigter Bediensteter Engl, H Tel. Nr. +49 89 2399 8567  |

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-18 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-10 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/3-3/3 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

IV. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

1. Auf die Aufforderung zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren hat der Anmelder:

- ☐ die Ansprüche eingeschränkt.
- ☐ zusätzliche Gebühren entrichtet.
- ☐ zusätzliche Gebühren unter Widerspruch entrichtet.
- ☒ weder die Ansprüche eingeschränkt noch zusätzliche Gebühren entrichtet.

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/06237

2. ☐ Die Behörde hat festgestellt, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nicht erfüllt ist, und hat gemäß Regel 68.1 beschlossen, den Anmelder nicht zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren aufzufordern.
3. Die Behörde ist der Auffassung, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nach den Regeln 13.1, 13.2 und 13.3
- ☐ erfüllt ist
- ☒ aus folgenden Gründen nicht erfüllt ist:
siehe Beiblatt
4. Daher wurde zur Erstellung dieses Berichts eine internationale vorläufige Prüfung für folgende Teile der internationalen Anmeldung durchgeführt:
- ☐ alle Teile.
- ☒ die Teile, die sich auf die Ansprüche Nr. 1-9 beziehen.

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

| | |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-9 Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (ET) | Ja: Ansprüche 1-9 Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) | Ja: Ansprüche 1-9 Nein: Ansprüche |

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)
und / oder
2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)
siehe Beiblatt

Betreffend Abschnitt V

1. Dokumente

- D1: WO 97 44842 A (STANFORD RES INST INT) 27. November 1997
D2: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 013, 30. November 1998 & JP 10 228928 A (DENSO CORP;ASAHI DENKA KOGYO KK), 25. August 1998
D3: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 012, 31. Oktober 1998 & JP 10 189038 A (MITSUI CHEM INC), 21. Juli 1998
D4: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 008, 30. Juni 1998 & JP 10 069818 A (SHOWA DENKO KK), 10. März 1998
D5: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 143 (E-322), 18. Juni 1985 & JP 60 023973 A (HITACHI MAXELL KK), 6. Februar 1985
D6: EP-A-0 704 922 (HITACHI MAXELL) 3. April 1996
D7: EP-A-0 696 077 (SONY CORP ;MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 7. Februar 1996; in der Anmeldung erwähnt
D8: EP-A-0 599 534 (MITSUI PETROCHEMICAL IND ;SONY CORP (JP)) 1. Juni 1994; in der Anmeldung erwähnt
D9: WO 97 16862 A (UNIV ARIZONA) 9. Mai 1997; in der Anmeldung erwähnt
D10: US-A-5 210 322 (KING STEPHEN W ET AL) 11. Mai 1993
D11: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 004, 30. April 1997 & JP 08 337792 A (KAO CORP), 24. Dezember 1996
D12: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 035 (C-093), 3. März 1982 & JP 56 154492 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD), 30. November 1981
D13: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 062 (C-052), 25. April 1981 & JP 56 012398 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD), 6. Februar 1981
D14: DATABASE WPI Section Ch, Week 7805 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C01, AN 78-09326A XP002101224 & JP 52 151729 A (TOHO CHEM IND CO LTD) , 16. Dezember 1977
D15: US-A-4 690 942 (FRICK WILLY ET AL) 1. September 1987

2. Priorität

Die Priorität vom 2.10.1997 (DE 19743748.6) wird zu Recht beansprucht.

Damit gehören D1 - D4 nicht zum Stand der Technik.

3. Als nächsten Stand der Technik werden D5, D6, D7, D8 und D9 angesehen. Diese Dokumente offenbaren verschiedene organische Lösungsmittel bzw. Zusätze als Elektrolyte für sekundäre Lithiumbatterien, wovon aber keines unter den vorliegenden Anspruch 1 bzw. 3 fällt. So sind in D5, D6 und D7 Phosphorsäuretriester der Formel $(RO)_3PO$ ($R = \text{Alkyl, Haloalkyl oder Aryl}$) beschrieben. D8 betrifft Karbonatverbindungen der allgemeinen Struktur $R-CH_2-O-CO-O-CH_2R'$ als Lösungsmittel für nichtwässrige Batteriesysteme. D9 offenbart Borverbindungen der Struktur $(RR'O)BX$ bzw. $(RR'O)BOR'[SPEC041d]$ als Batterieelektrolyte.

Die Ester der vorliegenden Erfindung unterscheiden sich von den im Stand der Technik offenbarten organischen Lösungsmittel bzw. Elektrolyten mindestens durch das Vorhandensein eines Etherrestes der Struktur $(-CH_2-CH_2-O-)_n-CH_3$ mit $n=1-3$.

Zwar sind solche Ester an sich bekannt (siehe z.B. D10: Bis-(2-Methoxyethyl)carbonat; sowie D11, D12 und D13 für analoge Phosphorsäureester). Keines dieser Dokumente gibt jedoch einen Hinweis auf die Verwendung dieser Verbindungen als Lösungsmittel in nichtwässrigen Lithium-Ionen-Akkus.

Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 9 genügt daher den Erfordernissen des Art. 33(2)(3) und (4) PCT nach Neuheit, erfinderischer Tätigkeit und gewerblicher Anwendbarkeit.

Betreffend Abschnitt VI

D1 = WO 97/44842A

Veröffentlicht am 27.11.1997
Anmeldetag: 22.5.1997

Priorität vom 24.5.1996

Betreffend Abschnitt IV

1. Ansprüche 1 - 8 betreffen die Verwendung von Estern der Borsäure, der Kohlensäure, der Phosphorsäure, der Sulfonsäure, der Kieselsäure, welche mindestens eine $-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ Gruppe mit $n = 1-3$ tragen, als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen von Lithium-Ionen-Akkumulatoren (Ansprüche 1 - 4); sowie Elektrolytsysteme, welche diese Ester sowie ein Leitsalz enthalten (Anspruch 5, 6); und weiters Lithium-Ionen-Akkus, welche diese Ester bzw. diese Elektrolytsysteme enthalten (Anspruch 7,8). Anspruch 9 betrifft die Verwendung dieser Elektrolytsysteme für Lithium-Ionen-Akkus.

Anspruch 10 betrifft ein Verfahren zur Synthese von Estern gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß man Säurechloride mit geeigneten Alkoholen in der Gegenwart eines Trialkylamins als Säurefänger für das gebildete HCl umsetzt.

2. Die gegenständliche Anmeldung umfaßt folgende verschiedene Erfindungen bzw. Gruppen von Erfindungen:

Erfindung I: Ansprüche 1-9

Erfindung II: Anspruch 10

Sie sind, wie nachstehend begründet, nicht durch ein gemeinsames erfinderisches Konzept verbunden.

3. **Begründung**

- 3.1. Eine erste technische Aufgabe der Anmeldung besteht in der Bereitstellung eines Lösungsmittels bzw. eines Elektrolytsystems für Lithium-Ionen-Akkus.

Das Erkennen und Stellen dieser technischen Aufgabe an sich ist nicht neu (siehe beispielsweise JP 60023973 A, EP 0 704922 A, insbesondere die im Internationalen Recherchenbericht besonders hervorgehobenen Stellen der Dokumente; sowie die in der Anmeldung selbst zitierten WO 97 16862 A, JP 8 237 700 A und JP 9 115 548); bzw. liegt im Rahmen fachmännischen Handelns. Ein gemeinsames neues oder erfinderisches Konzept kann darin also nicht

begründet werden.

Die technische Lösung, die in der Erfindung I (den Ansprüchen 1-9) vorgeschlagen wird, besteht darin, daß man Ester der Borsäure, der Kohlensäure, der Phosphorsäure, der Sulfonsäure, der Kieselsäure, welche mindestens eine $-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ Gruppe mit $n=1-3$ tragen, als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen von Lithium-Ionen-Akkumulatoren einsetzt.

- 3.2. Eine zweite technische Aufgabe besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Synthese von Estern der eingangs genannten Art.

Diese Aufgabenstellung selbst ist weder neu noch per se erfinderisch, da sie sich jedem auf dem Gebiet tätigen Fachmann stellt.

Die technische Lösung dafür, wie sie in der Erfindung II (Anspruch 10) vorgeschlagen wird, besteht darin, daß man Säurechloride mit geeigneten Alkoholen in der Gegenwart eines Trialkylamins als Säurefänger für das gebildete HCl umsetzt.

Die technischen Merkmale sind damit andere als in der anderen Erfindung. Es ist auch nicht plausibel gemacht, daß das beanspruchte Verfahren in besonderer Weise auf die Darstellung von Estern, die in Lithium-Ionen-Akkus Verwendung finden sollen, abgestellt ist. Die in der Anmeldung erwähnte besondere Reinheit der Endprodukte, die mittels des Verfahrens erzielbar sein soll, ist ein Ziel, das sich dem Fachmann bei vielen Anwendungsgebieten stellt.

- 3.3. Die gemeinsamen (d.h. gleichen oder entsprechenden) technischen Merkmale, die den verschiedenen Erfindungen I und II zugrunde liegen, erschöpfen sich also darin, daß die Ester die erwähnte, oben angegebene Struktur aufweisen.

Solche Ester sind aber nicht neu. So ist aus US 5 210 322 der Kohlensäureester Bis-(2-Methoxyethyl)carbonate, der unter die Formel II des Anspruchs 1 fällt, und ein Verfahren zu seiner Herstellung bekannt (siehe Beispiele 8, 9).

Aus JP 8337792 A ist ein Phosphorsäureester gemäß Formel III des Anspruchs 1

bekannt.

Diese spezifische Struktur von Estern ist somit nicht als "besonderes technisches Merkmal" im Sinne von Regel 13.1. PCT anzusehen (das sind solche technischen Merkmale, die einen Beitrag jeder beanspruchten Erfindung als Ganzes zum Stand der Technik bestimmen).

4. Es folgt, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit nach Regel 13.1. PCT nicht erfüllt ist, weil zwischen den verschiedenen Erfindungen kein technischer Zusammenhang besteht, der in einem oder mehreren gleichen oder entsprechenden "besonderen technischen Merkmalen" zum Ausdruck kommt.

Die Internationale Anmeldung genügt daher nicht den Erfordernissen der Regel 13.1. PCT nach Einheitlichkeit.